

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73919

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
	7/039	5 0 1	7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			C 0 8 L 101/12	
// C 0 8 L 101/12			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
				5 2 9
審査請求 有 請求項の数10 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号	特願平9-116980	(71) 出願人	000004237
(62) 分割の表示	特願平6-162244の分割		日本電気株式会社
(22) 出願日	平成6年(1994) 7月14日		東京都港区芝五丁目7番1号
		(72) 発明者	岩佐 繁之
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	中野 嘉一郎
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 悦雄
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 橋かけ環式アルキル基を有する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物、およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 波長が220nm以下の遠紫外線に使用可能な感光性樹脂組成物、およびパターン形成方法を提供する。

【構成】 一般式 (I) で表されるスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のうち少なくとも一つは橋かけ環式炭化水素基を有するアルキル基もしくは単環式アルキル基、残りが直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基であって、R<sup>3</sup>はβ位にオキシ基を有する単環式アルキル基もしくはβ位にオキシ基を有する橋かけ環式アルキル基であり、Y<sup>-</sup>は対イオンを表す。

【化1】



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式（I）で表される少なくとも置換基の一つに橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤、および樹脂よりなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【化1】



（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ のうち少なくとも一つは橋かけ環式炭化水素基を有するアルキル基、残りが直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基を表し、 $\text{R}^3$ は $\beta$ 位にオキシ基を有する単環式アルキル基もしくは $\beta$ 位にオキシ基を有する橋かけ環式アルキル基を表し、 $\text{Y}^-$ は対イオンを表す。）

【請求項2】一般式（II）で表される置換基の一つに橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤、および樹脂よりなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【化2】



（ $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のうち少なくとも一つが単環式アルキル基、残りが直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基を表し、 $\text{R}^{3'}$ が $\beta$ 位にオキシ基を有する橋かけ環式アルキル基を表し、 $\text{Y}^-$ は対イオンを表す。）

【請求項3】請求項1に記載の一般式（I）で表されるスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤、および樹脂よりなることを特徴とする感光性樹脂組成物（但し、一般式（I）において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ のうち少なくとも一つは炭素数7ないし10の橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12のアルキル基、残りが炭素数1ないし8の直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基を表し、 $\text{R}^3$ は $\beta$ 位にオキシ基を有する単環式アルキル基もしくは $\beta$ 位にオキシ基を有する橋かけ環式アルキル基を表し、 $\text{Y}^-$ は対イオンを表す。）。

【請求項4】請求項2に記載の一般式（II）で表されるスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤、および樹脂よりなることを特徴とする感光性樹脂組成物（但し、一般式（II）において $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のうち少なくとも一つが炭素数5ないし7の単環式アルキル基、残りが炭素数1ないし8の直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基、 $\text{R}^{3'}$ が炭素数7ないし10の $\beta$ 位にオキシ基を有する橋かけ環式アルキル基を表し、 $\text{Y}^-$ は対イオンを表す。）。

【請求項5】一般式（III）で表される橋かけ環式ア

2

ルキル基を有するスルホニウム塩化合物よりなることを特徴とする光酸発生剤、および樹脂からなることを特徴とする感光性樹脂組成物（但し、一般式（III）において $\text{Y}^-$ は対イオンであり、 $\text{R}^{1''}$ はノルボルニル基、アダマンチル基、もしくは $\beta$ -オキシノルボルナン-2-イル基、 $\text{R}^{2''}$ はメチル基、 $\text{R}^{3''}$ は $\beta$ -オキシシクロヘキシル基もしくはシクロヘキシル基）。

## 【化3】



【請求項6】 $\text{Y}^-$ で表される対イオンが $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ あるいは $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ である請求項1ないし5記載の光酸発生剤と樹脂からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項7】樹脂が、 $1\mu\text{m}$ 厚の薄膜において $180\text{nm} \sim 220\text{nm}$ の波長の光を40%以上透過しうる高分子化合物であることを特徴とする請求項1ないし6記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】光酸発生剤を0.1～40重量部、樹脂を60～99.9重量部含有することを特徴とする請求項1ないし7記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】基板上に請求項1ないし8記載の感光性樹脂組成物を用いて薄膜を形成し、 $180\text{nm} \sim 220\text{nm}$ の波長の光で露光をし、現像過程を経てパターンニングをおこなうことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

## 30 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくは、波長が $220\text{nm}$ 以下 $180\text{nm}$ 以上の遠紫外線を露光光とする場合に好適な感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子や集積回路などの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスの高密度、高集積化の要求が高まっている。このため、パターンの微細化を実現するためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】パターンの微細化を図る方法の一つは、フォトレジストのパターン形成の際に使用される露光光の波長を短くする方法である。一般に、光学系の解像度（線幅） $R$ はレイリーの式、 $R = k \cdot \lambda / \text{NA}$ （ここで $\lambda$ は露光光源の波長、 $\text{NA}$ はレンズの開口数、 $k$ はプロセスファクター）で表すことができる。この式から、より高解像度を達成する、すなわち $R$ の値を小さくするた

めにはリソグラフィにおける露光光の波長 $\lambda$ を短くすれば良い事がわかる。たとえば64Mまでの集積度のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造には、最小パターン寸法0.35 $\mu$ mラインアンドスペースの解像度が要求され、現在まで高圧水銀灯のg線(438nm)、i線(365nm)が光源として使用されてきた。しかしさらに微細な加工技術を必要とする256M(加工寸法が0.25 $\mu$ m以下)以上の集積度を持つDRAMの製造においては、エキシマレーザ(KrF:248nm、KrCl:222nm、ArF:193nm、F2:157nm)などのより短波長の光(ディープUV光、遠紫外光)の利用が有効であると考えられており(上野 巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤 洋、C. グラント ウイルソン(C. Grant Willson)共著、「短波長フォトレジスト材料—ULSIに向けた微細加工—」、172頁~197頁、ぶんしん出版、1988年)、現在ではKrFエキシマレーザリソグラフィが盛んに研究されている。

【0004】またフォトレジストに関しては、従来の単層レジストに代わり多層(2層、あるいは3層)レジスト法の利用による高集積化の方法が検討されている。2層レジストとしては、例えばジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Vacuum Science and Technology) B3巻、306頁~309頁(1985年)に記載されているウィルキンス(Wilkins)らの報告(シリル化したノボラック樹脂を上層に用いた2層レジスト)が挙げられる。

【0005】さらに、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは、光源であるエキシマレーザのガス寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどの理由から、レーザのコストパフォーマンスの向上を実現する必要があるからである。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストの開発が、KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている[例えば、ヒロシ イトー、C. グラント ウイルソン(Grant Willson)、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ(American Chemical Society Symposium Series)、242巻、11頁~23頁(1984年)]。光酸発生剤とは、光照射により酸を発生する物質である。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分の光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理(ポストエクスポージャーバイク(Post Exposure Bake、以後PEB工程と略す))によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反発的に数百倍~数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率(一光

子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在使用される光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry)、43巻、15号、3055頁~3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体や、2、6-ジニトロベンジルエステル類[T. X. ヌーナン(T. X. Neenan)ら、SPIEプロシーディング、1086巻、2~10頁(1989年)(Proceeding of SPIE, vol 1086, pp. 2-10(1989))]、1、2、3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、413~424頁(1990年)]などが報告されている。

【0006】現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】この分野での現在の技術的課題の一つは、220nm以下の遠紫外光に対して透明性が高く、かつ光反応効率(光酸発生効率)が高い光酸発生剤をもちいた化学増幅型のレジスト材料を開発し、それを用いパターンを形成する方法を開発することである。

【0008】即ち、現在広く用いられている単層用化学増幅型レジストを使用し、パターン微細化のため220nmより短波長の露光光、たとえばArFエキシマレーザ(193nm)を使用すると、レジストによる露光光の吸収が極めて強くなることが一般的である。このため0.7~1.0 $\mu$ m付近の膜厚を持つ単層レジストの、露光光入射側の表面近傍で大部分の光が吸収されてしまい、基板に近いレジスト部位には光がほとんど到達し得ない。このため、基板近傍の感光部位はほとんど感光せずパターンが分離しないという問題が起こる。このため、現在KrFの次世代の光源と予想されているArFエキシマレーザを光源とするリソグラフィにおいては、現行のレジストが全くパターンを解像しない。

【0009】レジストにおけるベース高分子化合物(樹脂)の場合、現行のi線用レジストのほとんどに使用されている高分子化合物であるノボラック樹脂、あるいは現在KrFエキシマレーザ露光用化学増幅型レジストのベース高分子化合物として多用されているポリ(p-ビニルフェノール)はいずれもその分子構造中に芳香環を持ち、芳香環に基づくドライエッチング耐性を示す。これらの樹脂はKrFエキシマレーザ(248nm)より短波長の領域では強い吸収をもつ。このため、KrFエキシマレーザよりさらに短波長、詳しく言えば220nm以

下の波長の光を露光光としたリソグラフィ用のレジストには利用できない。220nm以下の波長に透明で且つドライエッチング耐性を有する樹脂として、脂環族高分子（アダマンチルメタクリレートとtert-ブチルメタクリレートの共重合体）が最近報告されている〔武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）、5巻（3号）、439頁～446頁（1992年）〕。

【0010】感光剤の場合にも同様な課題がある。KrFエキシマレーザ光の波長以上の長波長の露光光を用いる従来のリソグラフィで利用された感光剤は、220nm以下の光吸収が強く、220nm以下のリソグラフィのレジストには利用できないという同様な課題がある。例えば、化学増幅型レジストの代表的な感光剤（光酸発生剤）であるクリベロらのトリフェニルスルホニウム塩誘導体をはじめとする光酸発生剤は、いずれもその構造内に芳香環を有しているため220nm以下の光を強く吸収する。このため、上述の理由から現行の光酸発生剤は、より高解像性が期待できる220nm以下の波長の光を露光光とした化学増幅型レジストには利用できない。

【0011】このようにして220nm以下の波長におけるリソグラフィ用の高分子化合物に関しては件数が少ないものの報告例があるが、これら高分子化合物と組み合わせることが可能な、レーザのコストパフォーマンス向上に必須である化学増幅作用の発現に必要な不可欠な光酸発生剤を開発した報告例はほとんどない。この課題を解決するため発明者らは180nm～220nmの波長領域に於いて高透明性を有し、且つ高光反応性の新規な感光剤（光酸発生剤）を既に開発し、出願した（特願平5-174528号明細書）。発明された化合物を含有する感光性樹脂組成物はArFエキシマレーザを露光光とするリソグラフィにおいて高解像性が実証されている（特願平5-174532号明細書）。ところで化学増幅型感光性樹脂組成物を用いるリソグラフィ工程に於いて一般に利用されている各種プロセス（プリベイク（PB）工程、PEB工程など）での加熱温度は通常80～120℃でありこれらの工程処理温度において感光性樹脂組成物を構成する成分が安定であることが好ましい。工程処理温度は一般に高い方が好ましい。PB工程においては溶剤の加熱除去促進、PEB工程では化学増幅効率の増大などが高温処理で期待できる。これらは、リソグラフィにおけるレジスト高解像を達成するのみでなく、化学増幅効率を高めることによる露光光（ArFエキシマレーザ等）コストの低減という実用的な観点からも極めて重要である。更に、半導体製造工程においてパターン形成されたウエハに、エッチング工程前にレジスト中の水分、溶媒除去のため100～120℃の温度でベイク処理を施すのが一般的である。このためパターン形成材料

である感光性樹脂組成物はこのベイク処理に対しても形状を壊すことなく、安定性を示す必要がある。従って、リソグラフィ工程においてより高い温度で処理できる感光性樹脂組成物及びその成分材料（特に感光剤（光酸発生剤））の開発が更に必要とされている。

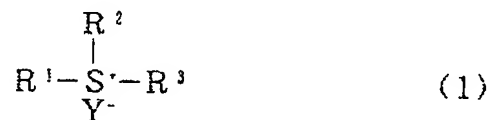
#### 【0012】

【課題を解決するための手段】発明者は鋭意研究の結果、上記技術的課題は、以下に開示する構造のアルキルスルホニウム塩化合物よりなる光酸発生剤を含有成分とする感光性樹脂組成物および該感光性樹脂組成物を使用し照射によってパターンニングを行うことを特徴とするパターンニング方法により解決されることを見出し本発明に至った。

【0013】本発明の感光性樹脂組成物の光酸発生剤に用いられるアルキルスルホニウム塩化合物は、下記一般式（1）で表される。

#### 【0014】

##### 【化4】



【0015】但し、一般式（1）において、 $R^1$ 、 $R^2$ のうち少なくとも一つは炭素数7ないし10の橋かけ環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12のアルキル基（より具体的には、ノルカラニル基（ビシクロ〔5.1.0〕ヘプチル基）、ノルピナニル基（ビシクロ〔3.1.0〕ヘプチル基）、ノルボルニル基（ビシクロ〔2.2.1〕ヘプチル基）、アダマンチル基、ビシクロ〔2.2.2〕オクチル基、ビシクロ〔3.2.1〕オクチル基、トリシクロ〔2.2.1.0<sup>2,6</sup>〕ヘプチル基、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカニル基、トリシクロ〔5.3.1.1<sup>2,6</sup>〕ドデシル基、トリシクロ〔4.4.1.1<sup>1,5</sup>〕ドデシル基、カラニル基、ピナニル基、ボルニル基等を表す。）、残りが炭素数1ないし7の直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基（より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基あるいはシクロヘキシルメチル基などを表す。）、 $R^3$ は炭素数5ないし7のβ-オキソ単環式アルキル基（より具体的には、原料の入手の容易さあるいは安価性からβ-オキソシクロペンチル基、β-オキソシクロヘキシル基あるいはβ-オキソシクロヘプチル基がより好ましい。）を表す。

【0016】あるいは、 $R^1$ 、 $R^2$ の少なくとも一つは炭素数5ないし7の単環式アルキル基（より具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプ

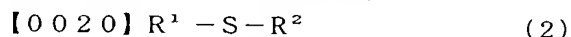
チル基、4-メチルシクロヘキシル基あるいはシクロヘキシルメチル基などを表す。)、残りが炭素数1ないし8の直鎖状、分岐状あるいは単環式アルキル基(より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基あるいはシクロヘキシルメチル基などを表す。)、R<sup>3</sup>はβ位にオキシ基を有する炭素数7ないし10の橋かけ環式アルキル基(より具体的には、β-オキシノルカラニル基(β-オキシノビシクロ[5.1.0]ヘプチル基)、β-オキシノルピナニル基(β-オキシノビシクロ[3.1.0]ヘプチル基)、β-オキシノルボルニル基(β-オキシノビシクロ[2.2.1]ヘプチル基)、β-オキシアダマンチル基、β-オキシノビシクロ[2.2.2]オクチル基、β-オキシノビシクロ[3.2.1]オクチル基、β-オキシトリシクロ[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]ヘプチル基、β-オキシカラニル基、β-オキシピナニル基、β-オキシボルニル基等を表す。)を表す。

【0017】Y<sup>-</sup>は対イオンを表し、より具体的には、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(テトラフルオロボラートイオン)、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロアルセナートイオン)、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロアンチモナートイオン)、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロホスファートイオン)、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(トリフルオロメタンスルホナートイオン)、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(メタンスルホナートイオン)、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>(過塩素酸イオン)、Br<sup>-</sup>(臭素イオン)、Cl<sup>-</sup>(塩素イオン)、あるいはI<sup>-</sup>(沃素イオン)等を表わす[集積回路製造時に於ける不純イオン混入の抑制、あるいはレジストパターン作製工程に於いて適用される加熱処理(PEB)におけるプロトン酸のレジストからの飛散・消失の抑制などの観点から、これらの対イオンのうちBF<sub>4</sub><sup>-</sup>(テトラフルオロボラートイオン)、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロアルセナートイオン)、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロアンチモナートイオン)、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>(ヘキサフルオロホスファートイオン)、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(トリフルオロメタンスルホナートイオン)がより好ましい]。

【0018】特に本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるスルホニウム塩のうちR<sup>1</sup>をノルボルニル基、アダマンチル基、もしくはβ-オキシノルボルナン-2-イル基のうちより選ばれた一つ、R<sup>2</sup>をメチル基、R<sup>3</sup>をβ-オキシシクロヘキシル基もしくはシクロヘキシル基としたスルホニウム塩化合物は、全く新規な化合物である。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物の構成成分である光酸発生剤として用いられる一般式(1)で表されるスルホニウム塩物は、例えばジャーナル・オブ・ジ・ア

メリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal of the American Chemical Society) 108巻(7号)、1579頁~1585頁(1986年)に記載されているスルホニウム塩に関するデー・エヌ・ケビイル(D. N. Kevill)らの方法を応用して製造出来る。一般式(1)で表される感光性化合物の場合、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)で表されるスルフィド誘導体の例えばニトロメタン溶液に一般式(5)または一般式(6)または一般式(7)で表されるハロゲン化アルキルを過剰量(スルフィド誘導体のスルフィド単位に対し2ないし100倍モル(より好ましくは5ないし20倍モル))加え室温で0.5~5時間(好ましくは1~2時間)反応させる。その後、スルフィド誘導体のスルフィド単位に対し等モル量の一般式(8)で表される有機酸金属塩をニトロメタンに溶解した溶液を添加後、さらに室温ないし50℃で3~24時間反応させる。その後、不溶な金属塩を濾別し、濾液を濃縮後、多量のジエチルエーテルなどの貧溶剤中に注下再沈する。得られた結晶をアセトンに溶解しジエチルエーテル中に再沈する操作を数回行うことにより目的とするスルホニウム塩化合物(一般式(1))が得られる。



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記に同じ)



(式中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は前記に同じ)



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は前記に同じ)



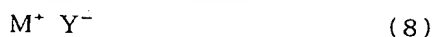
(式中R<sup>1</sup>は前記に同じ、Wは沃素、臭素等のハロゲン原子)



(式中R<sup>2</sup>、Wは前記に同じ)



(式中R<sup>3</sup>、Wは前記に同じ)



(式中、M<sup>+</sup>はAg<sup>+</sup>、Y<sup>-</sup>は前記に同じ)

【0021】このようにして得られた橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物は、既知の光酸発生剤(クリベロラの上記文献記載のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す))と比較した場合、180nm~220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少ないことを確認した。

【0022】また、これらの橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物に遠紫外光、エキシマレーザ等の放射線(波長220nm以下、好ましくは180nm~220nmの遠紫外光)を照射すると、プロトン酸が発生することを確認した。

【0023】従って、橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物は、フォトレジスト(感光性樹脂組

成物)の感光剤あるいは短波長光を利用した光カチオン重合用開始剤として好適である。

【0024】また、橋かけ環式アルキル基を有するスルホニウム塩化合物の分解開始温度は何れも150℃より高く、このためこれを用いた感光性樹脂組成物のリソグラフィ工程に於ける処理温度を150℃付近にまで高めることが可能である。

【0025】KrFエキシマレーザリソグラフィ用に開発された光酸発生剤〔クリベロラの上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (以後TPSと略す)〕は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有する。よって、ArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストに使用した場合、レジストの透明性が著しく低下する。このTPSと比較した場合、本発明に記載した上記のスルホニウム塩誘導体はいずれも185.5～220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分として好適であることは明らかである。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物の基本的な構成成分(構成要素)は、本発明に記載されたアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒である。

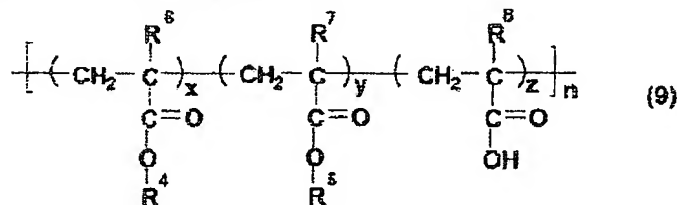
【0027】一般式(1)で表される橋かけ環式アルキルを有するスルホニウム塩および1μm厚の薄膜におい\*

\*て180～220nmの波長の光を40%以上透過しうる高分子化合物を含有することを特徴とする本発明の感光性樹脂組成物においては、一般式(1)で表されるアルキルスルホニウム塩化合物は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。本発明における感光性樹脂組成物においては、一般式(1)で表されるアルキルスルホニウム塩化合物の含有率は、それ自身を含む全固形分100重量部に対して通常0.1から40重量部、好ましくは0.5から25重量部である。この含有率が0.1重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターン形成が困難である。また40重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また、本発明の高分子化合物の含有率は、それ自体を含む全固形分に対し60から99.9重量部、好ましくは75から99重量部である。

【0028】本発明の構成要素である高分子化合物は、220nm以下の遠紫外線領域において高透明性であり、且つ官能基および酸に対して不安定な基を有する高分子を適当に設定して使用することができる。即ち、例えば一般式(9)または一般式(10)より表される高分子化合物を用いることが出来る。

【0029】

【化5】



【0030】〔上式において、nは5ないし1000(より好ましくは10ないし200)の正の整数、R<sup>4</sup>は表1にて表される単環式あるいは有橋環式炭化水素1価基(具体的には、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、あるいはシクロヘキシル基等)、R<sup>5</sup>はtert-ブチル基、メチル基、エチル基、プロピル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基あるいは3-オキソシクロヘキシル基、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそ

れぞれ独立して水素原子あるいはメチル基、x+y+z=1、xは0.1ないし0.9(より好ましくは0.3ないし0.7)、yは0.1ないし0.7(よりこのましくは0.3ないし0.5)、zは0.01ないし0.7(よりこのましくは0.05ないし0.3)を表す。]

【0031】

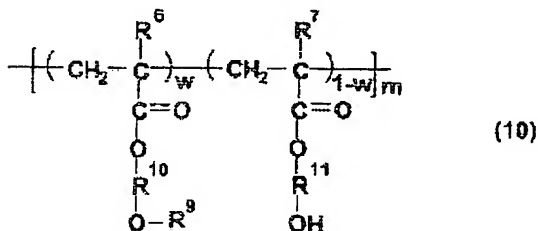
【表1】

R <sup>4</sup>	基の化学構造式
トリシクロ[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]デシル基	
シクロヘキシル基	
ノルボルニル基	
アダマンチル基	

【0032】さらには次式(10)をその構成要素として複数含む高分子化合物混合物も使用することができる。

【0033】

【化6】



【0034】[上式において、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は前記に同じ。R<sup>9</sup>は水素原子、tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基あるいは3-オキシシクロヘキシル\*

\*基、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>はそれぞれ独立して脂環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素残基、wは0.1~0.99(より好ましくは0.4~0.8)、mは5ないし1000(より好ましくは10ないし200)の正の整数を表す。]

【0035】R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は表2に示したような有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素の2価基であるが、より具体的には、例えばトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメチレン基、ノルボルナン-2,6-ジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナン-2,3-ジイル基、ノルボルナン-2,3-ジメチレン基、ノルボルナン-2,5-ジメチレン基、ビスシクロ[2.2.2]オクテン-2,3-ジメチレン基、などである。

【0036】

【表2】

R <sup>10</sup> , R <sup>11</sup>	基の化学構造式
トリシクロ[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]デカンジメチレン基	
トリシクロ[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]デカンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
ノルボルナンジメチレン基	
アダマンタンジイル基	

【0037】さらには一般式(9)あるいは一般式(10)で表される高分子化合物をその構成要素として複数含む高分子化合物混合物も使用することができる。

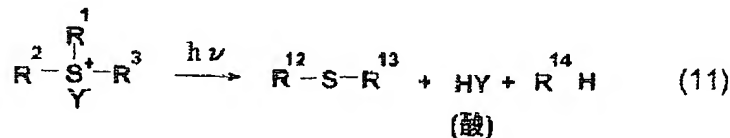
【0038】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用い

ても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N

ーメチルー2ーピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4ージオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

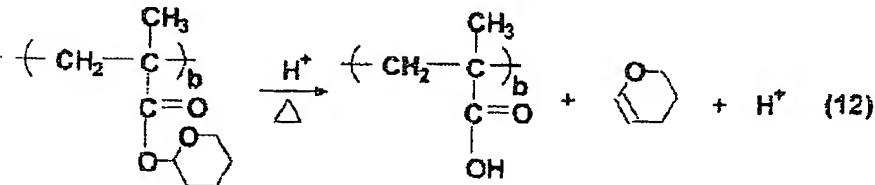
【0039】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0040】また、本発明を用いて微細パターンを形成をおこなう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ水溶液あるいはその有機溶媒との混合物を選択すれば良い。また現像液に必要に応じて界面活性剤など他の成分を添加しても構わない。使用される有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール\*



【0043】(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記に同じ。 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ は、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ のいずれかあるいはそれに関連した残基。)

【0044】本発明において、例えば一般式(9)(このとき $\text{R}^5$ はテトラヒドロピランー2ーイル基、 $\text{R}^6$ は水素原子、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はメチル基)で表される樹脂を用いたとき、光照射により発生したプロトン酸は下記式 ※



【0046】露光に引き続き加熱処理(PEB工程)を所定温度でおこなうと、この脱保護基反応が触媒反応的に起こり、感度の増幅が起こる。この処理温度が高いほど感度の増幅は著しい。この反応により官能基が水酸基に変化した樹脂はアルカリ可溶性となるため、アルカリ性の現像液を使用することにより樹脂が溶け出し、結果として露光部が溶けてポジ型のパターンを形成する。

【0047】実施例に示すように、上記のアルキルスルホニウム塩に遠紫外光であるArFエキシマレーザ(波長193nm)を照射すると、プロトン酸が発生すること

\*ル、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む溶液、水溶液が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0041】

【作用】本発明の作用に付いて説明する。まず本発明である感光性樹脂組成物の塗布膜を形成し、ArFエキシマレーザ等の遠紫外線で露光すると、塗布膜の露光部に含有されている一般式(1)で表される化合物が、一般式(11)にしたがって酸を発生する。

【0042】

【化7】

※(12)の反応式に従って樹脂のテトラヒドロピラン基の化学変化を引き起こし、カルボン酸基、3, 4ージヒドロー2Hーピランを生成し、結局、レジストの溶解性の著しい変化を誘起する。

【0045】

【化8】

を確認した。

【0048】そしてさらに、実施例で示すように本発明の感光性樹脂組成物を用いると、例えばArFエキシマレーザを露光光とした解像実験において良好な矩形の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0049】すなわち、本発明の橋かけ環式アルキルを有するスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として用いた感光性樹脂組成物は、180nm~220nmの遠紫外線を露光光としたリソグラフィにおいて、微細パターン形成用フォトリソグロフとして利用できる。



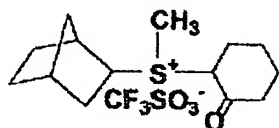
## 【0050】

【実施例】次に合成例、実施例、参考例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0051】(合成例1)  $\beta$ -オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

## 【0052】

## 【化9】



【0053】以下の合成操作はイエローランプ下で実施した。

【0054】ナス型フラスコ(300ml用)中で、2-クロロシクロヘキサノン7.07g(0.053mol)をエタノール50ml中に溶解する。そこにメチルメルカプタンナトリウム塩の15%水溶液25mlを滴下ロートを用いて滴下し、室温で3時間攪拌する。反応混合物を水300mlに注下し、有機層を塩化メチレンで抽出する。硫酸マグネシウムで乾燥後、塩化メチレンを留去する。これを減圧蒸留することによりメチルメルカプト-2-クロロシクロヘキサノンを6.0g得た(b.p. 46.5-47.5°C/0.3mmHg、収率78%)。

【0055】次にナス型フラスコ(300ml用)中 \*

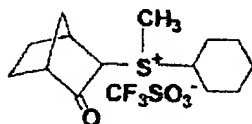
元素分析	C
実測値(重量%)	46.55
理論値(重量%)	46.62

(但し、理論値は $C_{15}H_{21}O_4F_3S_2$ (MW 386.44)に対する計算値)

【0057】(合成例2) シクロヘキシルメチル( $\beta$ -オキシノルボルニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

## 【0058】

## 【化10】



【0059】以下の合成操作はイエローランプ下で実施した。

【0060】還流冷却管付きナス型フラスコ(300ml用)中で、シクロヘキシルメルカプタン8.03g(0.069mol)、水酸化ナトリウム2.8g(0.07mol)とエタノール80mlを加熱還流させる。水酸化ナトリウムがすべて溶解したら室温まで冷却する。そこに3-クロロノルボルナン10g(0.0695mol)を滴下ロートを用いて滴下し、さらに

\*で、メチルメルカプト-2-シクロヘキサノン1g

(0.0078mol)をニトロメタン5mlに溶解し、テフロン製攪拌子/マグネチックスターラーで攪拌した。そこに2-ブロモノルボルナン10g(0.057mmol)を滴下ロートを用い加え、滴下後室温で1時間攪拌した。次にトリフルオロメタンスルホン酸銀2g(0.0078mol)をニトロメタン100mlに溶解したものを滴下ロートを用い徐々に滴下した。3時間攪拌後、析出した臭化銀をろ別し、ニトロメタン溶液を20mlまで濃縮した。それをジエチルエーテル300ml中に加える。析出した結晶をジエチルエーテルで数回洗浄した後、残渣をアセトンに溶解しエーテル中に再沈する操作を3回繰り返すことにより白色結晶を1.15g得た(収率38%)。目的物の構造は $^1H$ -NMR測定(ブルカー社製AMX-400型NMR装置)、IR測定(島津製作所製IR-470)、元素分析等で確認した。

【0056】融点: 111-113°C

分解開始温度: 152°C

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン):  $\delta$ (ppm) 1.35-2.28(m, 16H)、2.30-3.09(m, 5H)、3.67-3.78(m, 1H)、4.95-5.31(m, 1H)

IR(KBr錠剤,  $cm^{-1}$ ) 3020, 2940( $\nu_{C-H}$ )、1746( $\nu_{C=O}$ )、1420( $\nu_{C-H}$ )、1260( $\nu_{C-F}$ )、1160, 1032( $\nu_{S=O}$ )

H	S
5.60	16.42
5.48	16.59

50°C室温で1時間攪拌する。反応混合物を水300mlに注下し、有機層を塩化メチレンで抽出する。硫酸マグネシウムで乾燥後、塩化メチレンを留去する。塩化メチレンを展開溶媒としてカラム分離することによりシクロヘキシルメルカプト- $\beta$ -オキシノルボルナンを3.8g得た(収率35%)。

【0061】次にナス型フラスコ(300ml用)中で、シクロヘキシルメルカプト- $\beta$ -オキシノルボルナン2.0g(0.0093mol)をニトロメタン15mlに溶解し、テフロン製攪拌子/マグネチックスターラーで攪拌した。そこにヨウ化メチル13.2g(0.093mol)を滴下ロートを用い加え、滴下後室温で3時間攪拌した。次にトリフルオロメタンスルホン酸銀2.39g(0.0093mol)をニトロメタン100mlに溶解したものを滴下ロートを用い徐々に滴下した。3時間攪拌後、析出したヨウ化銀を濾別し、ニトロメタン溶液を20mlまで濃縮した。それをジエチルエーテル200ml中に加える。析出した結晶をジエチルエーテルで数回洗浄した後、残渣をアセトンに溶解しエーテル中に再沈する操作を3回繰り返すことにより白色

17

結晶を1.28g得た(収率36%)。なお目的物の構造は<sup>1</sup>H-NMR測定(ブルカー社製AMX-400型NMR装置)、IR測定(島津製作所製IR-470)、元素分析等で確認した。

【0062】融点:110-113℃

分解開始温度:151℃

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、内部標準物質:テトラメチ \*

元素分析

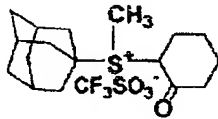
	C
実測値(重量%)	46.41
理論値(重量%)	46.62

(但し、理論値はC<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(MW 386.44)に対する計算値)

【0063】(合成例3) アダマンチルメチル(β-オキシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

【0064】

【化11】



元素分析

	C	H	S
実測値(重量%)	50.20	6.18	14.82
理論値(重量%)	50.45	6.36	14.94

(但し、理論値はC<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(MW 428.53)に対する計算値)

【0067】(実施例1)

アルキルスルホニウム塩含有樹脂膜の透過率の測定  
エチルセルソルブアセテート6gにポリ(メチルメタクリレート)(アルドリッチ・ケミカル・カンパニー社製、平均分子量12,000、以後PMMAと略す)1.5gと合成例1で得られたアルキルスルホニウム塩0.075g(アルキルスルホニウム塩はPMMAに対し5重量%)を溶解し、さらに孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液を石英基板上に回転塗布し、ホットプレート上で、100℃、120秒ベイクをおこなった。この操作で膜厚約1μmの薄膜を得た。得られた膜の透過率の波長依存性を島津製作所のUV-365型紫外可視分光光度計を用いて測定した。結果を図1に示す。なお比較例としてPMMA単独の膜とアルキルスルホニウム塩の代わりに既知化合物であるトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す)を用いた場合の同一条件での測定スペクトルを併せて示す。

【0068】本実施例の結果から、TPS含有PMMA膜では波長220nm以下領域では透過率が極端に減少しているが、本発明の含有成分である実施例1のアルキルスルホニウム塩では高い透過率を保持しており、これらの化合物は、露光波長220nm以下のリソグラフィ用化学増幅型レジストの材料として有効であることが示され

18

\*ルシラン): δ(ppm) 1.35-2.28(m, 17H)、2.30-3.09(m, 4H)、3.67-3.78(m, 1H)、4.95-5.31(m, 1H)

IR(KBr錠剤、cm<sup>-1</sup>) 3020, 2940(ν<sub>C-H</sub>)、1746(ν<sub>C=O</sub>)、1420(ν<sub>C-H</sub>)、1260(ν<sub>C-F</sub>)、1160, 1032(ν<sub>S=O</sub>)

H	S
5.71	6.22
5.48	16.59

※【0065】実施例1と同様にして但し、2-プロモノルボルナン10g(0.057mol)に代えて2-プロモアダマンタン12.13g(0.057mol)を用いて合成した0.8g(収率24%)。

【0066】融点:113-115℃

分解開始温度:155℃

IR(cm<sup>-1</sup>)(KBr錠剤) 3020, 2940(ν<sub>C-H</sub>)、1746(ν<sub>C=O</sub>)、1420(ν<sub>C-H</sub>)、1260(ν<sub>C-F</sub>)、1160, 1032(ν<sub>S=O</sub>)

20

※

C	H	S
50.20	6.18	14.82
50.45	6.36	14.94

た。

【0069】(実施例2) ArFエキシマレーザ光(193nm)を照射した場合のPMMA膜(膜厚1.0μm)中での合成例1で得られたアルキルスルホニウム塩化合物の光酸発生量およびその効率を測定した。3インチシリコンウェハー上に実施例1と同様の膜を形成し、中心波長が193.3nmのArFエキシマレーザ(ルモニクス社製EX-700)光をこの薄膜に照射した。このとき露光量は40mJ・cm<sup>-2</sup>、露光面積は20cm<sup>2</sup>である。照射後、薄膜をアセトニトリルに溶解し、その溶液をテトラプロモフェノールブルーのナトリウム塩を含むアセトニトリル溶液に加え、可視吸収スペクトルを測定[発生した酸の定量は、アナリティカル・ケミストリー(Analytical Chemistry)48巻(2号)、450頁~451頁(1976年)に記載されている方法に準じ、619nmの吸光度の変化から決定した]することで発生酸量を定量した。発生酸量は30nmolとパターン解像には十分な値であることが確認できた。

【0070】上記の結果から、実施例1で得られたアルキルスルホニウム塩化合物は光酸発生剤として有効であることが示された。

【0071】(実施例3) 実施例2と同様にして、但し、合成例1で得られたアルキルスルホニウム塩化合物に代えて合成例2で得られたアルキルスルホニウム塩化合物を用い光酸発生量およびその効率を測定した。その

結果、発生酸量は28nmolとパターン解像には十分な値であることが確認できた。

【0072】上記の結果から、実施例2で得られたアルキルスルホニウム塩化合物は光酸発生剤として有効であることが示された。

【0073】(実施例4) 実施例2と同様にして、但し、合成例1で得られたアルキルスルホニウム塩化合物に代えて実施例3で得られたアルキルスルホニウム塩化合物を用い光酸発生量およびその効率を測定した。その結果、発生酸量は25nmolとパターン解像には充分な値であることが確認できた。

【0074】上記の結果から、実施例3で得られたアルキルスルホニウム塩化合物は光酸発生剤として有効であることが示された。

【0075】(実施例5) 本発明による感光性樹脂組成物を用いたArFエキシマレーザ密着露光実験以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0076】下記の組成からなるレジスト材料を調製した。

(a) ポリ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルアクリレート-*c*オ-テトラヒドロピラニルメタクリレート-*c*オ-メタクリル酸) (樹脂: 参考例2の高分子化合物) 2.97g

(b) β-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 実施例1の化合物) 0.03g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 12.00g

【0077】上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。以下にパターン形成方法を説明する(図2参照)。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、105℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した[図2

(a)]。なおこのときの膜厚1μmあたりの透過率は73.2%と、単層レジストとして充分透明性の高いものであった。次に図3に示すように、窒素で充分パージされた簡易露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した[図2(b)]。その後すぐさま120℃、40秒間ホットプレート上でベイクし、液温23℃のアルカリ現像液(1.0重量%のテトラメチアンモニウムヒドロオキサイド水溶液)で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた[図2

(c)]。この実験において露光エネルギーが35mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。

【0078】(実施例6) 合成例2で得られた本発明のアルキルスルホニウム塩化合物をそれぞれ酸発生剤とした以外は、実施例5と同様にしてレジスト材料を調製した後、パターン形成をおこない0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。

【0079】(実施例7) 合成例3で得られた本発明のアルキルスルホニウム塩化合物をそれぞれ酸発生剤とした以外は、実施例5と同様にしてレジスト材料を調製した後、パターン形成をおこない0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。

【0080】(参考例1) 実施例5と同様に、ただし、合成例1で合成したアルキルスルホニウム塩に代えて1-アダマンチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート(文献D. N. ケビル, S. W. アンダーソン(D. N. Kevill and S. W. Anderson), ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ(Journal of the American Chemical Society), 108巻, 1599頁~1585頁, 1986年)を使用して酸発生量を測定した。プロトン酸生成量は1nmolであり、同一条件下での実施例1の化合物の場合の酸発生量の1/30という低い効率であった。

【0081】実施例5と本参考例の比較から、アルキルスルホニウム化合物内のケトン基(橋かけ環式炭化水素および単環式炭化水素のβ-オキソアルキル基)構造が遠紫外光(この場合はArFエキシマレーザ光(193nm))による光酸発生が効率を高めていることが明らかである。

【0082】(参考例2) ポリ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルアクリレート-*c*オ-テトラヒドロピラニルメタクリレート-*c*オ-メタクリル酸)の合成

【0083】三方活栓付き300mlなす型フラスコ中にアルゴン雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン(THF)80ml中にトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンアクリレート14.0g(0.068mol)、テトラヒドロピラニルメタクリレート6.8g(0.04mol)、メタクリル酸0.52g(0.006mol)を溶解した。そこへ、AIBN(開始剤)0.918g(0.015mol)のTHF溶液30mlを加え、60~65℃で1時間加熱した。その後、ヘキサン500ml中に注加することにより、再沈を2回行った。析出した沈殿をろ集し、減圧乾燥を1晩行うことにより白色粉末を8.5gを得た。得られたトリシクロデカニルアクリレート単位とテトラヒドロピラニルメタクリレート単位とメタクリル酸単位の割合は60:35:5であった。GPC測定から、平均分子量は43000(ポリスチレン換算)であった。

【0084】(参考例3) 本発明による感光性樹脂組成

物を用いたArFエキシマレーザ密着露光実験以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0085】下記の組成からなるレジスト材料を調製した。

(a) ポリ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルアクリレート-*c o*-テトラヒドロピラニルメタクリレート-*c o*-メタクリル酸) (樹脂: 参考例2の高分子化合物) 2.85g

(b) 2-オキシシクロヘキシル[メチル(2-シクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]の合成(光酸発生剤) 0.15g

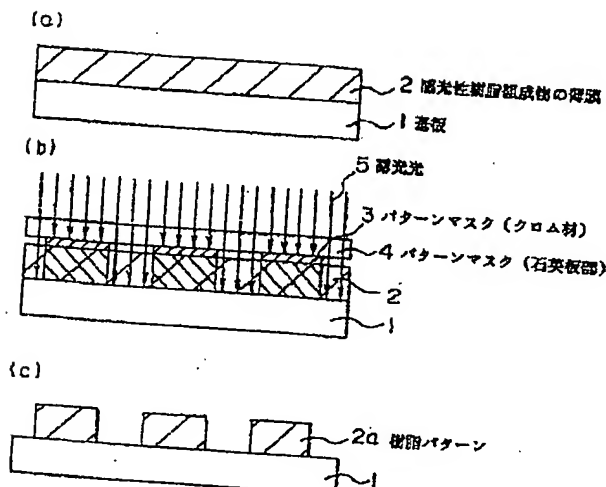
(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 12.00g

【0086】上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。以下にパターン形成方法を説明する(図2参照)。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、105℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した[図2

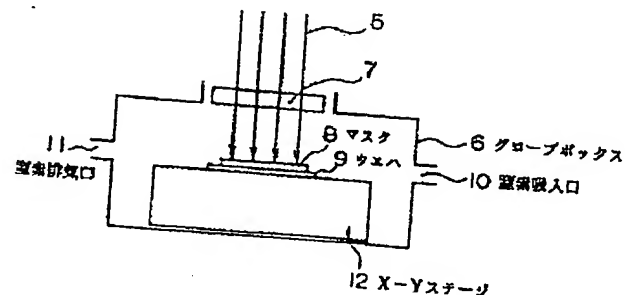
(a)]。なおこのときの膜厚1μmあたりの透過率は70%と、単層レジストとして充分透明性の高いものであった。次に図3に示すように、窒素で充分パージされた簡易露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した[図2(b)]。その後すぐさま105℃、90秒間ホットプレート上でベイクし、液温23℃のアルカリ現像液(2.0重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、パターンの解像はできなかった。

【0087】

【図2】



【図3】



【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明のアルキルスルホニウム塩化合物を含有成分とする感光性樹脂組成物は、180nm~220nmの遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、180nm~220nmの遠紫外線を露光光とするフォトレジストとして有用である。更に、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得られた化合物、またはTPSを含有するPMMA膜、さらにPMMA膜の紫外可視分光光度測定の結果である。

【図2】本発明である感光性樹脂組成物によるポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

【図3】実施例5に示した露光実験に用いた簡易露光実験機の略図である。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 感光性樹脂組成物の薄膜
- 2a 本発明による樹脂パターン
- 3 パターンマスクのクロム材(遮光部)
- 4 パターンマスクの石英板部(透過部)
- 5 ArFエキシマレーザ光
- 6 グローブボックス
- 7 ホモジナイザ
- 8 マスク
- 9 ウェハ
- 10 窒素吸入口
- 11 窒素排気口、
- 12 X-Yステージ

【図1】

